

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/010314

03. 8. 2004

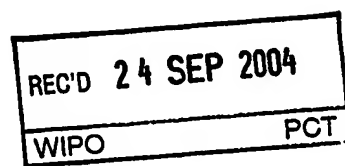
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 9 1 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 9 1 8 4 ]

出      願      人            日 立 金 属 株 式 会 社  
Applicant(s):



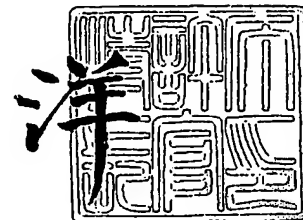
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月   9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 0 9 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 S002B01

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 37/08

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材  
研究所内

【氏名】 伊藤 賢児

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材  
研究所内

【氏名】 林 啓次郎

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 3 番地 日立金属株式会社真岡  
工場内

【氏名】 岩永 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 質量比で、Mo : 4.5%以下、Sn、Sb の 1 種または 2 種を  $2\text{Sn} + \text{Sb}$  で 0.5%以下を含むことを特徴とするオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項 2】 前記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、質量比で、C : 1.0~3.5%、Si : 1.0~6.5%、Cr : 3.0%以下、Ni : 10~40%、Mo : 4.5%以下、Sn、Sb の 1 種または 2 種を  $2\text{Sn} + \text{Sb}$  で 0.5%以下、黒鉛球状化元素 : 0.1%以下を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項 3】 前記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、質量比で、Mo : 1.0~4.0%、Sn、Sb の 1 種または 2 種が  $2\text{Sn} + \text{Sb}$  で 0.001~0.5%であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項 4】 前記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、さらに質量比で、N : 0.3%以下を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項 5】 前記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、常温伸びが 2.0%以上、950℃の大気雰囲気にて 200 時間保持した酸化減量が  $40\text{mg}/\text{cm}^2$  以下、かつ 950℃の大気雰囲気における 0.2%耐力が  $55\text{N}/\text{mm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 の何れかに記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項 6】 前記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、加熱上限温度 950℃、温度振幅 800℃、拘束率 0.5 で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が 350 サイクル以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項 7】 前記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、常温から 1000℃における平均熱膨張係数が、 $18.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下であることを特徴

とする請求項5または請求項6に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、自動車エンジン用のターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケースなどの排気系部品等に適用できるオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車エンジン用の排気系部品として、例えば、ターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケースなどがある。これらの部品はその部品内を通過する排気ガスにより繰り返し高温に曝されるなど、使用条件が高温過酷となり、またエンジンからの排気ガスに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物などの酸化物に直接曝されることから高い耐酸化性、高温耐力、熱き裂寿命などの耐熱性が要求されている。そこで従来の自動車エンジン用の排気系部品においては、比較的耐熱性の優れたオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄（通称、ニレジスト）等の耐熱鑄鉄や、Ni、Cr、Wなどの元素を多量に含有して耐熱性を向上したフェライト系やオーステナイト系のステンレス鑄鋼等が用いられてきた。

【0003】

例えば、一般的なオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄としては、日本工業規格（JIS G 5510）のFCDA-NiSiCr 35 5 2として、重量比で、C：2.0%以下、Si：4.0～6.0%、Mn：0.5～1.5%、Ni：34.0～36.0%、Cr：1.5～2.5%とし、常温での、伸び10%以上、0.2%耐力200N/mm<sup>2</sup>以上に規定したオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄がある（例えば、非特許文献1参照）。

【0004】

また、耐熱き裂性に優れたオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄として、重量比で、C：2.5～3.5%、Si：1.5～3.0%、Mn：0.2～8.0%、Cr：1.0～3.0%、Ni：18～35%、P：0.05%以下、S：0.15

%以下、残部をFeおよび不純物とし、実施例では、C:2.9%、Si:2.7%、Mn:1.5%、Cr:2.0%、Ni:25.0%、残部をFeおよび不純物とすることで、排気ガス温度850℃ないし200℃の条件で300時間耐久試験を行なったところ、全くき裂を生じなかったとする開示がある（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0005】

また、耐熱鋳鉄材料として、C:2.5~3.0%（重量%、以下同じ）、Si:2.6~3.2%、Mn:0.6~1.0%、Cr:1.8~5.0%、Ni:16.0~30.0%、P:0.08%以下、S:0.02%以下、Mg:0.03~0.10%、Nb:0.8~3.3%、CeもしくはLaの1種または2種を合計で0.18~0.7%、残部Feおよびその他の不可避的不純物とすることで、特に繰り返し加熱-冷却を受けるような環境下での耐酸化性が優れるとする開示がある（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0006】

また、耐熱鋳鉄として、Ni:13.0~40.0%、Si:3.0~10.0%、残部を実質的にFeとし、またはさらにNb、Mo、V、Ti、Ta中の1または2以上の元素を、添加されたSi重量の5~30%の割合で添加することで、酸化減量を小さくして耐熱性を向上できるとする開示がある（例えば、特許文献3参照）。

#### 【0007】

また、片状黒鉛鋳鉄として、重量比で、C:3.2~3.7%、Si:2.0~2.4%、Mn:0.2~0.8%、P:0.1%以下、S:0.1%以下、Cr:0.1~0.4%、Ni:0.2~0.6%、Mo:0.3~0.6%、アンチモン（Sb）:0.02~0.05%、残部をFeとすることで、特にSbにより耐熱疲労特性を向上して、シリンダヘッド用材料に適用できるとする耐熱疲労性に優れた鋳鉄の開示がある（例えば、特許文献4参照）。

#### 【0008】

##### 【非特許文献1】

（JIS G 5510）オーステナイト鋳鉄品 種類の記号FCD

A-NiSiCr 35 5 2

## 【特許文献1】

特開昭59-113160号公報（第1頁、第2頁左下欄第19～同右下欄第16行）

## 【特許文献2】

特開昭63-114938号公報（第1頁、第5頁）

## 【特許文献3】

特開平6-128682号公報（第2頁、第10頁）

## 【特許文献4】

特公平7-6032号公報（第1頁、第4頁）

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年、自動車には地球環境、地域環境の保全の面から、環境規制として排気ガスのさらなる削減や燃費の向上が求められ、エンジンの高出力化、高温燃焼化が進められている。これにより自動車エンジン用の排気系部品を通過する排気ガスの温度は上昇してきている。

## 【0010】

また、自動車のエンジンは、吸気系部品のインテークマニホールド内やコレクター内でガソリンと空気を混合し、これを燃焼室に供給する構造が主流である。この構造であると、自動車が万一衝突した場合、インテークマニホールド内やコレクター内のガソリンまたはガソリンと空気の混合したものが外部に漏洩した際に引火すると、大きな事故になる。これを防止するため、従来は、エンジンの後方にインテークマニホールドやコレクターなどの吸気系部品を配置し、エンジンの前方にエキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジングなどの排気系部品を配置している。しかし、近年、環境規制にともなうエンジンの高出力化、高温燃焼化の一つの手段として、燃焼室内にガソリンを直接噴射する、いわゆる直噴型エンジンが普及しつつある。この直噴型エンジンでは、ガソリンが、燃料タンクから燃焼室に直接導かれるので、自動車が万一衝突しても外部に漏洩する量が僅かであり、大きな事故になることが少ない。このため、従来のエンジンでの、前

方に排気系部品を後方に吸気系部品を配置するのに替えて、エンジンの前方に吸気系部品を配置して、燃烧室に走行時の風当たりにより冷却された空気を取り入れ、排気系部品はエンジンの後方に配置する構造が採用されつつある。さらに、エンジンの後方にエキゾーストマニホールドやターボチャージャーハウジングなどの排気系部品を配置し、これらを排気ガス浄化装置と直結してエンジン始動時の排気ガス温度の低下を抑制し、排気ガス浄化用触媒の初期機能を向上することも行なわれてきている。ところが、エンジンの後方に排気系部品を配置すると、自動車の走行時に排気系部品に風が当たり難く、その表面温度が上昇することとなる。

#### 【0011】

このように自動車エンジン用の排気系部品には、エンジンからの排気ガスに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物などの酸化物に直接曝されることから高い耐酸化性に加えて、通過する排気ガス温度の上昇や、これらを後方に配置することによる表面温度の上昇など、従来に増して、高温で過酷な使用条件への対応が求められてきている。

#### 【0012】

そして、具体的には、900℃以上、さらには1000℃近くの高温の排気ガスに曝されての一層の耐熱性が要求されてきている。この耐熱性とは、酸化物を含む高温の排気ガスに曝されてもき裂の起点となりうる表面酸化膜の生成を阻止できる、すなわち耐酸化性に優れること、高温で拘束された排気系部品に作用する圧縮応力に抗しうる材料強度を有する、すなわち高温耐力が大きいこと、さらに望ましくは、運転と停止の繰り返しで生じるき裂により熱疲労破壊に至るまでのサイクル数が多い、すなわち熱き裂寿命が長いこと、そしてこれらの特性を相乗した特性である。

#### 【0013】

また、排気系部品には、単に高温での耐熱性が要求されるだけでなく、延性も同時に要求される。すなわち、排気系部品には、部品として生産する過程や自動車のエンジンに配置、組み付けの過程など取扱いの最中、さらには完成品としての自動車の始動時や運転中などに、機械的な振動や衝撃等が加わる。排気系部品

にはこれらの機械的な振動や衝撃によって生ずる引張抵抗に抗して、き裂や割れを発生しない十分な延性が要求される。特に金属材料は、低温で靱性が低下する所謂、低温脆性を示すことから、常温付近、またはそれ以下の低温における延性は上述した耐熱性に加えて重要な特性である。一般に、常温以下の低温における延性は、常温伸びで代表される特性である。

#### 【0014】

従来用いられてきた非特許文献1に記載されたような、一般的なオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄は、常温での伸びや耐力に問題はなく、比較的鑄造性が良好で生産性の面でも有利であり、また排気ガス温度が900℃までは高温耐力などの耐熱性が比較的良好である。しかしながら、後述する実施の形態で比較例として示すように、900℃以上の温度では、特にき裂の起点となりうる表面酸化膜の生成の阻止、すなわち耐酸化性が十分ではなく、熱き裂寿命も短いことから、900℃以上の高温の排気ガスに曝される部材に適用することは困難であった。

#### 【0015】

また特許文献1に開示された耐熱き裂性に優れたオーステナイト球状黒鉛鑄鉄は、Siの含有量を低減して金属組織中に析出する有害な析出物の量を少なくすることにより耐熱き裂性を向上させたものであるが、常温における引張抵抗に抗しうる延性、すなわち常温伸びの不足が懸念される。

#### 【0016】

また特許文献2に開示された耐熱鑄鉄材料は、Nbを添加することで、不可避免の不純物のP、Sなどの粒界析出を抑制して粒界を強化しつつ粒界腐食を抑制し、またCeやLaを添加することで、表面に生成される酸化皮膜を緻密かつ強固にして、耐酸化性を向上させたものであるが、高温で拘束された排気系部品に作用する圧縮応力に抗しうる材料強度、すなわち高温耐力の不足が懸念される。

#### 【0017】

通常、鑄鋼材の高温耐力を向上させる方法としては、オーステナイト基地に固溶強化や析出強化の作用をもつWやTiやNbといった基地強化元素の添加が一般的であるが、球状黒鉛鑄鉄にこれらの基地強化元素を多量に添加すると、黒鉛の球状化を阻害して、常温伸びを低下させるおそれがある。



## 【0018】

また特許文献3に開示された耐熱鋳鉄は、Siを3.0～10.0%と多量に添加したうえに、Moを含むNb、V、Ti、Taなどの合金元素を、Si重量の5～30%添加した耐熱性球状黒鉛鋳鉄であって、耐熱性の向上とともに、その高温疲労強度を向上させるものである。しかし、多量のSiの添加は靱性の低下が懸念され、加えて、単純にMoなどの合金元素を添加しただけでは、黒鉛の球状化を阻害したり、炭化物の増加によりさらに延性を低下させ、特に常温での延性が不足するおそれがある。

## 【0019】

また特許文献4に開示された耐熱疲労性に優れた鋳鉄は、片状黒鉛鋳鉄であり、黒鉛が球状化していないので、常温伸び、高温耐力、および熱き裂寿命が不足し、特に900℃以上の高温の排気ガスに曝されての耐熱性を確保することは困難である。

## 【0020】

オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄等の耐熱鋳鉄に替えて、より高温の条件に対応可能なフェライト系やオーステナイト系のステンレス鋳鋼を排気系部品等に適用する場合もある。しかし、フェライト系ステンレス鋳鋼は、排気ガス温度が900℃以上の環境において耐熱変形性に影響を及ぼす高温耐力が劣るという問題がある。また、高温強度を改善しようとする、常温における延性に乏しくなり、機械的な振動や衝撃等の加わる部材への使用が制限されるという問題もある。また、オーステナイト系ステンレス鋳鋼は、900℃以上での高温耐力などの耐熱性に優れているものの、熱膨張係数が大きいことに起因して熱き裂寿命が短いという課題を有する。

## 【0021】

さらに、ステンレス鋳鋼は、Ni、Cr、Wなどの元素を多量に含有するため高価であり、また、オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄等の鋳鉄材料に比べてC含有量が低く融点が高いことなどに起因して鋳造性が悪く、鋳造時に引け巣や湯廻り不良等の鋳造欠陥が発生しやすい。このため、特に主要部分が薄肉で、複雑形状である自動車エンジン用の排気系部品を製造する場合には、鋳造時の製造歩留り

が低く、これを改善するには難易度の高い鑄造技術を必要とする。加えて、ステンレス鑄鋼は難削材であり被削性が悪いことから機械加工での生産効率が低い。このようにステンレス鑄鋼を用いて薄肉で複雑形状である排気系部品を製造する場合、原材料そのものが高価なことに加え、鑄造性や被削性の悪さに起因して生産性が低く製造コストが増加し、排気系部品が高価になるという問題点があった。

#### 【0022】

本発明は、上記した実情に鑑みてなされたもので、その目的は、常温伸びを損うことなく、かつ、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝されての耐酸化性、高温耐力、さらに熱き裂寿命、これらを相乗した特性である耐熱性を向上でき、しかも安価に製造可能なオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を提供することにある。

#### 【0023】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、基本組成をオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄として、常温伸びを損うことなく、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝されての耐酸化性、高温耐力、および熱き裂寿命の向上に関して鋭意研究した。そして、炭化物形成元素でありながら黒鉛球状化を阻害する能力が低いMoを適量含有することで、基地組織の析出強化が図られ高温耐力が向上し、かつ1000℃付近までの平均熱膨張係数が小さくなって、熱膨張係数と温度の積で求められる高温度域における熱応力の発生が低くなり、また、SiやCrとMoとの相乗効果により、材料表面付近に形成される不動態皮膜を緻密で強固なものとして材料表面からの酸化を抑えて耐酸化性が向上し、結果として熱き裂寿命が長くなり、さらに同時に、Sn、Sbの1種または2種を適量含有することで、黒鉛球状化率が75%以上に保たれて常温伸びが確保されるとともに、材料の内部酸化による黒鉛の酸化脱落を防止し、結果として耐酸化性が向上することを見いだし、本発明に想到した。

#### 【0024】

すなわち、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、質量比で、Mo：

4. 5%以下、Sn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbで0.5%以下を含むことを特徴とする。そして、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、質量比で、C:1.0~3.5%、Si:1.0~6.5%、Cr:3.0%以下、Ni:10~40%、Mo:4.5%以下、Sn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbで0.5%以下、黒鉛球状化元素:0.1%以下を含むことが好ましく、さらに上記組成のうち、Mo:1.0~4.0%、Sn、Sbの1種または2種が2Sn+Sbで0.001~0.5%であることがより好ましい。

#### 【0025】

また、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、上記の組成に加えて、N:0.3%以下を含むことがさらに好ましい。

#### 【0026】

また、上記のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、常温伸びが2.0%以上、950℃の大気雰囲気中に200時間保持した酸化減量が40mg/cm<sup>2</sup>以下、かつ950℃の大気雰囲気における0.2%耐力が55N/mm<sup>2</sup>以上であるとよい。

#### 【0027】

さらに、上記した常温伸び、酸化減量、耐力の特性を有するオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄においては、加熱上限温度950℃、温度振幅800℃、拘束率0.5で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が350サイクル以上であることが望ましく、またはさらに、常温から1000℃における平均熱膨張係数が、 $18.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが望ましい。

#### 【0028】

以下、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄での組成ならびに特性を限定した理由を説明する。

#### 【0029】

(1) C (炭素): 1.0~3.5%

Cは、溶湯の流動性向上や黒鉛の晶出促進に寄与する元素である。Cが1.0%未満では流動性が低下するとともに球状黒鉛を晶出することができず、一方、Cが3.5%を超えると黒鉛の球状化が困難となって粗大黒鉛が形成されて常温

伸びが不足し、また鑄造時に引け巣が発生しやすくなる。したがって、Cは1.0～3.5%、好ましくは1.5～2.5%とする。

#### 【0030】

(2) Si (珪素) : 1.0～6.5%

Siは、黒鉛の晶出に関与する元素であり、またSiを1.0%以上含有させると材料表面付近にSi系酸化物からなる不働態皮膜を形成して耐酸化性が向上する。一方、Siが6.5%を超えると基地が硬くなり、常温伸びの低下が顕著となり、また硬くなって被削性を悪くする。したがって、Siは1.0～6.5%、好ましくは4.5～6.0%とする。

#### 【0031】

(3) Cr (クロム) : 3.0%以下

Crは、鑄鉄基地中において炭素と化合して析出炭化物を形成し、基地を析出強化して材料の高温耐力を向上させる。また、材料表面付近に緻密なCr系酸化物からなる不働態皮膜を形成して耐酸化性を向上させる。しかし、Crが3.0%を超えて含有すると、加工性が低下するとともに黒鉛の球状化に悪影響を及ぼす。したがって、Crは3.0%以下、好ましくは1.0～3.0%とする。

#### 【0032】

(4) Ni (ニッケル) : 10～40%

Niは、基地組織をオーステナイト化する重要な元素である。Niが10%未満では、オーステナイトを安定化する効果が不十分である。一方、Niが40%を超えて含有してもその効果は飽和するとともに材料費の高騰を招く。したがって、Niは10～40%、好ましくは32～36%とする。

#### 【0033】

(5) Mo (モリブデン) : 4.5%以下、好ましくは1.0～4.0%

Moは、炭化物形成元素でありながら黒鉛球状化を阻害する能力が低く、後述するSn、Sbと同時に含有することで、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の低下を招くことなく、常温伸びを確保することができる。また、Moは、鑄鉄基地中において炭素(C)と化合して析出炭化物を形成し、基地を析出強化して使用全温度域にわたり耐力を大幅に向上させる。また、Moは金属元素の中で熱膨張係数の小

さな元素であることから1000℃付近までの平均熱膨張係数を小さくして、熱膨張係数と温度の積で求められる高温度域における熱応力の発生を低くする。また、MoはSiやCrとの相乗効果により、材料の表面付近に形成されるSi系酸化物やCr系酸化物などの不働態皮膜を緻密で強固なものとして安定化させ、材料表面からの酸化を抑えて耐酸化性を向上させる。そして、上述の熱応力発生の抑制と耐酸化性の向上との相乗効果により、結果として熱き裂寿命を長くする。一方、Moを4.5%を超えて多量に含有すると、鑄鉄組織での黒鉛球状化の悪化と析出炭化物の増加とにより常温伸びと被削性を低下させる。したがって、Moは4.5%以下、好ましくは1.0~4.0%、より好ましくは2.0%を越え4.0%以下とする。

#### 【0034】

(6) Sn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbで0.5%以下、好ましくは0.001~0.5%

Sn、Sbは、何れも黒鉛の粒数を増加して元素の偏析を緩和し、また黒鉛の球状化率を75%以上に増加することで延性の低下を抑えることができる。本発明では、延性の低下傾向を有するSiを上限で6.5%まで、多量に含有する場合であっても、同時にSn、Sbを含有することで、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の低下を招くことなく、常温伸びを確保することができる。また、Sn、Sbは、材料の内部酸化による黒鉛の酸化脱落を防止し、結果として材料の耐酸化性を向上する効果がある。このメカニズムは現在のところ必ずしも明確ではないが、Sn、Sbは、黒鉛と基地組織の界面の基地組織側に濃化して黒鉛から基地中へCが拡散すること、基地に侵入した酸素が黒鉛と酸化反応を起すこと、を抑制するためと推察される。SbはSnに対してこれらの効果を2倍もっていることから、Sn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbの割合で含有させることで上述の効果が得られる。しかし、2Sn+Sbが0.5%を超えると、共晶セル境界に鱗片状の異常黒鉛を生成したり、基地組織にセメントイトを形成して靱性の低下、特に常温伸びの低下を招いたり、逆に内部酸化を助長する。したがって、2Sn+Sbは0.5%以下、好ましくは0.001%~0.5%、より好ましくは0.010~0.030%とする。

## 【0035】

## (7) N (窒素) : 0.3%以下

Nは、オーステナイト組織の安定化と基地の高温耐力を向上させる効果がある。しかし、Nが0.3%を超えて過剰に含有すると、窒化物の析出量が増加したり、黒鉛球状化を阻害したりして、靱性の低下を引き起こすとともに、鑄造時にピンホールなどのガス欠陥が発生しやすくなり、鑄造時の製造歩留りを悪化させる。したがって、Nは0.3%以下とする。Nは通常、オーステナイト系球状黒鉛鑄鉄中に0.002~0.006%程度不可避免的に含まれる元素であり、付加的にNを含有させる必要はないが、特に高い高温耐力を要求される場合には、不可避免的に含まれる含有量を超えて一定量以上含有することで、オーステナイト組織の安定化と基地の高温耐力をより一層向上できる。この効果を得るには、Nは好ましくは0.01~0.3%、より好ましくは、0.03~0.2%含有させる。Nを付加的に含有させる方法としては、例えば、溶解した溶湯に、石灰窒素や窒化クロム合金 ( $\text{Cr}_3\text{N}$ ) を添加するか、あるいは窒素ガスを吹き込んでもよい。

## 【0036】

## (8) 黒鉛球状化元素 : 0.1%以下

黒鉛を鑄放しで球状に晶出させて、常温伸び、高温耐力ほかの特性を向上させるため、純Mg、Fe-Si-Mg合金などのMg系の黒鉛球状化元素、またはCa系の黒鉛球状化元素を0.1%以下、好ましくはMgを0.020~0.080%含有させる。

## 【0037】

## (9) その他の元素

本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、上記の元素以外に不可避免的不純物を含んでもよい。不純物として主なものは、PおよびSであるが、Pは黒鉛の球状化に有害であるとともに、結晶粒界に析出して耐酸化性と室温伸びを低下させるので0.08%以下に、Sも黒鉛球状化に有害なので0.025%以下にすることが望ましい。

## 【0038】

通常のオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄は、特性の向上を狙ってMn、Cuを含有することがある。本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄では、Mn、Cuについて特に規定していないが、これらは、通常のオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄に一般的に含有される範囲で、かつ本発明の目的である良好な常温伸び、耐酸化性、高温耐力、さらに熱き裂寿命を損わない範囲で含有してもよい。Mnは、オーステナイト組織の安定化のために必要な元素であるが、1.5%以上になると靱性を低下させるほか、ブローホールなどのガス欠陥が発生しやすくなり、結果として耐熱性を低下させる。また、CuはNiと同様の効果を有し、基地に固溶してオーステナイト組織を安定にするとともに、基地組織の結晶粒を微細化して高温耐力の向上に寄与するほか、耐酸化性や耐食性を向上する効果もあるが、3.0%を超えると黒鉛球状化を阻害するとともに、炭化物を生成して延性を低下させる。したがって、MnおよびCuを含有する場合、Mnは1.5%以下、Cuは3.0%以下とすることが好ましい。

#### 【0039】

本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝される自動車エンジン用の排気系部品等の用途に対し、常温伸び、耐酸化性、高温耐力を兼備する必要がある。このためには以下に示す特性を同時に満足（兼備）することが好ましい。すなわち、常温伸びが2.0%以上、950℃の大気雰囲気中に200時間保持した酸化減量が40mg/cm<sup>2</sup>以下、かつ950℃の大気雰囲気における0.2%耐力が55N/mm<sup>2</sup>以上とする。上記の特性のうちのひとつでも未達の場合には、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝される自動車エンジン用の排気系部品として不十分なため、それぞれの値を、2.0%以上、40mg/cm<sup>2</sup>以下、55N/mm<sup>2</sup>以上に限定する。

#### 【0040】

常温伸びが2.0%未満では、部品としての生産中、エンジンへの配置、組み付けのなど取扱い中、さらには完成品としての自動車の始動時や運転中などに加わる機械的な振動や衝撃等により、き裂や割れを発生させるおそれがあるので、実用上問題のないレベルとして、常温伸びは2.0%以上に限定する。

## 【0041】

950℃の大気雰囲気における酸化減量、および0.2%耐力は、耐熱性の優劣を表す指標の1つであり、酸化減量が少ないほど、また高温耐力が大きいほど耐熱性が優れていることを表す。自動車エンジン用の排気系部品等に使用されるオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄としては、上記の常温伸びと同時に、耐酸化性と高温耐力、これらを相乗した特性である耐熱性が同時に要求される。

## 【0042】

排気系部品は、エンジンからの排気ガスに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物などの酸化物に直接曝される。そして、酸化が起こると最初に材料表面に酸化膜を生成し、これを起点に微小き裂が入り、その微小き裂がまた酸化してき裂が増幅し、これが繰り返されてき裂が材料内部まで大きく進展して排気系部品の耐久性が決定される。オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝される排気系部品に適用する場合、950℃の大気雰囲気にて200時間保持した酸化減量が $40\text{ mg/cm}^2$ を超えると、き裂の起点となりうる表面酸化膜の生成が多くなり、き裂の発生傾向が高くなって耐酸化性が不十分となる。したがって、950℃の大気雰囲気にて200時間保持した酸化減量は $40\text{ mg/cm}^2$ 以下に限定する。好ましくは $30\text{ mg/cm}^2$ 以下である。

## 【0043】

また、排気系部品は、耐熱変形性を考慮した場合、高温耐力が高いことが要求される。950℃の大気雰囲気における0.2%耐力が $55\text{ N/mm}^2$ 未満では、高温で拘束された排気系部品に作用する圧縮応力に抗しうる材料強度を確保することが困難になるので、950℃の大気雰囲気における0.2%耐力は $55\text{ N/mm}^2$ 以上に規定する。好ましくは $60\text{ N/mm}^2$ 以上である。

## 【0044】

さらに、上記の常温伸び、耐酸化性、高温耐力の各特性に加えて、排気系部品には、エンジンの運転（加熱）と停止（冷却）の繰り返しに対する熱き裂寿命が長いことが要求される。具体的には、加熱上限温度950℃、温度振幅800℃、拘束率0.5で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が350サイクル以上



であることが望ましい。この評価条件については後述するが、この条件での熱き裂寿命は、耐熱性の優劣を表す指標の1つであり、熱疲労試験での加熱冷却の繰り返しで生じるき裂により、熱疲労破壊に至るまでのサイクル数が多いほど熱き裂寿命が長く、耐熱性が優れていることを表す。

#### 【0045】

オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝される排気系部品に適用する場合、加熱上限温度950℃、温度振幅800℃、拘束率0.5で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が、350サイクル未満では、熱疲労破壊に至るまでの寿命が十分ではなく、上記熱き裂寿命は350サイクル以上に規定することが望ましい。より望ましくは400サイクル以上である。

#### 【0046】

さらに、排気系部品は、加熱時の膨張と冷却時の収縮を繰り返し、この際に発生する熱応力に起因してき裂が発生する。したがって、上記の常温伸び、耐酸化性、高温耐力の各特性に加えて、排気系部品は、熱応力を抑制するために、常温から高温度域までの平均熱膨張係数が小さいことが望ましい。オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝される排気系部品に適用する場合、熱膨張係数と温度の積で求められる高温度域における熱応力の発生を低くすることで排気系部品に与える負荷（ダメージ）を小さくして、熱疲労破壊にいたるまでの熱き裂寿命を向上するためには、常温から1000℃における平均熱膨張係数が、 $18.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが望ましい。

#### 【0047】

上記した本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を、自動車エンジン用の、例えば、ターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジングとエキゾーストマニホールドを鑄造で一体としたターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホールド、触媒ケース、または触媒ケースとエキゾーストマニホールドを鑄造で一体とした触媒ケース一体エキゾーストマニホールドなどの排気系部品に適用すれば、常温伸びを損うことなく、かつ、90

0℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝されての耐酸化性、高温耐力、さらに熱き裂寿命、これらを相乗した耐熱性が向上するので、過酷な温度環境であるエンジンの後方に配置しても十分な耐熱性を有し、さらには排気ガス浄化用触媒の初期機能を上昇させることができる。

#### 【0048】

また、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、原材料に高価なNiを使用しているものの、ステンレス鑄鋼に較べてC含有量の多い鑄鉄をベースとした組成からなるので、融点が低いことなどから鑄造性がよく、薄肉で複雑形状である排気系部品を製造する場合であっても、特別に高度な鑄造技術を必要とせず、鑄造時に高い製造歩留りを実現でき、また、被削性も比較的良好である。このように良好な鑄造性や被削性により生産性が高いので、自動車エンジン用の排気系部品等を安価に製造することができる。

#### 【0049】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。表1に示す化学組成〔質量比(%)〕のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を、100kg用高周波炉を用いて大気溶解し、1450℃以上で出湯した後、直ちに1300℃以上で注湯し、供試材となる25×25×165mmのブロックを鑄造した。

#### 【0050】

表1で、発明例1～14は本発明の組成範囲内にある供試材であり、発明例1はMo、Sn、Sb、Nが何れも少ないもの、発明例2、3はSnとSbのうち何れか1種を単独で含有したもの、発明例4～13は本発明のうち組成範囲を変えたもの、発明例14はMo、Sn、Sb、Nが何れも多いものを示す。なお、Nについては、発明例1～4は不可避免的に含まれるレベル(括弧で示す)で含有したもの、発明例5～14は不可避免的に含まれる含有量を超えて含有したものを示す。

#### 【0051】

一方、比較例1～10は本発明の効果を確認するために併せて製作した本発明の組成範囲外にある供試材であり、このうち比較例1は非特許文献1に開示され

る、Mo、Sn、Sbを含有しない、一般的なオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄（JIS）FCDA-NiSiCr 35 5 2（通称、ニレジストD5S）相当材である。また比較例2～6はSn、Sbを含有せず、Nは不可避免的に含まれるレベルで含有し、Moを漸増させたもの、比較例7はSn、Sbを含有し、Moが多すぎるもの、比較例8はSn、Sbを含有せず、Moを含有し、Nを不可避免的に含まれる含有量を超えて含有したもの、比較例9はSn、Sbが多すぎるもの、比較例10はNが多すぎるものを示す。

## 【0052】

【表1】

	C	Si	Cr	Ni	Mo	Sn	Sb	2Sn+Sb	N	Mg
発明例1	2.18	4.89	1.78	32.7	0.12	0.0004	0.0006	0.0014	(0.0026)	0.070
発明例2	2.15	4.86	1.77	32.6	0.18	—	0.0335	0.0335	(0.0061)	0.068
発明例3	2.16	4.88	1.72	33.1	0.23	0.0122	—	0.0244	(0.0058)	0.073
発明例4	2.04	4.54	1.72	34.1	1.41	0.0067	0.0078	0.0212	(0.0042)	0.071
発明例5	2.03	4.47	1.67	34.1	1.40	0.0005	0.0005	0.0015	0.0104	0.077
発明例6	2.03	4.98	1.65	35.3	1.82	0.0052	0.0104	0.0208	0.0153	0.078
発明例7	2.08	5.03	1.74	34.6	2.03	0.0102	0.0098	0.0302	0.0268	0.076
発明例8	2.03	5.01	1.61	35.1	2.15	0.0082	0.0097	0.0261	0.0302	0.071
発明例9	2.02	5.03	1.74	34.7	2.86	0.0095	0.0104	0.0294	0.0511	0.072
発明例10	2.08	5.05	1.58	34.2	3.47	0.0126	0.0146	0.0398	0.0456	0.078
発明例11	1.98	5.00	1.61	35.7	3.96	0.0064	0.0213	0.0341	0.1993	0.077
発明例12	2.08	4.95	1.60	34.4	4.23	0.0003	0.0005	0.0011	0.2897	0.079
発明例13	2.03	5.01	1.69	35.9	4.36	0.2053	0.0678	0.4784	0.1872	0.075
発明例14	1.99	4.99	1.64	35.5	4.49	0.2014	0.0897	0.4925	0.2974	0.072
比較例1	2.16	5.01	1.72	34.2	—	—	—	—	(0.0025)	0.062
比較例2	2.06	4.99	1.72	34.1	1.46	—	—	—	(0.0048)	0.068
比較例3	2.05	4.97	1.68	34.4	1.96	—	—	—	(0.0034)	0.071
比較例4	2.05	4.98	1.70	34.7	2.88	—	—	—	(0.0042)	0.076
比較例5	2.05	4.96	1.64	34.6	4.02	—	—	—	(0.0027)	0.075
比較例6	2.05	5.04	1.63	34.2	4.87	—	—	—	(0.0033)	0.071
比較例7	2.07	4.98	1.66	34.9	4.73	0.2185	0.0603	0.4973	(0.0041)	0.070
比較例8	2.08	5.04	1.67	34.0	2.82	—	—	—	0.0498	0.078
比較例9	2.01	5.03	1.68	34.4	3.04	0.1984	0.2887	0.6855	0.0457	0.078
比較例10	2.05	5.05	1.74	34.1	2.94	0.0105	0.0126	0.0336	0.4185	0.078

## 【0053】

次に、各供試材を用いて、以下に述べる各種の評価試験を行った。

## 【0054】

## (1) 常温伸び

発明例1～14、比較例1～10の黒鉛球状化率を、（JIS）G5502

10. 7. 4 の黒鉛球状化率判定試験に基づき測定した。その結果を表 2 に示す。また、発明例 9 と比較例 6 の金属組織の顕微鏡写真を撮影した。図 1 は、発明例 9 の金属組織の顕微鏡写真（倍率 100）であり、図 2 は、比較例 6 の金属組織の顕微鏡写真（倍率 100）である。常温伸びは、発明例と比較例の供試材から切り出して、標点間距離が 50 mm、標点の直径が 10 mm のつばつき試験片を作製し、この試験片を電気-油圧サーボ方式の引張試験機にセットして、室温 25℃における常温での伸び（%）を測定した。そして、表 2 での黒鉛球状化率と常温伸びとの関係について調査した。図 3 は、黒鉛球状化率（%）と常温伸び（%）との関係を示す図である。さらに表 1 での Mo 含有量と、表 2 での常温伸びとの関係について調査した。図 4 は、Mo 含有量（%）と常温伸び（%）との関係を示す図である。

【0055】

【表 2】

	黒鉛 球状化率 (%)	常温 伸び (%)	酸化減量 (mg/cm <sup>2</sup> )	高温耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	熱き裂寿命 (サイクル)			熱膨張係数 常温～1000℃ ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
			950℃	950℃	750℃	800℃	950℃	
発明例1	92	8.7	35.4	55.2	548	392	355	19.1
発明例2	94	8.9	34.3	56.4	560	409	362	18.9
発明例3	91	8.4	37.1	56.0	593	411	376	18.8
発明例4	90	5.3	19.2	57.2	734	632	477	17.8
発明例5	85	2.9	22.4	64.4	655	541	412	17.6
発明例6	86	3.3	16.8	65.3	743	594	497	17.5
発明例7	84	3.0	12.4	66.5	939	834	632	17.4
発明例8	83	2.4	12.6	69.8	753	660	461	17.5
発明例9	84	2.3	13.5	70.6	971	889	712	17.4
発明例10	81	2.8	12.3	68.6	908	775	581	17.4
発明例11	80	2.2	12.7	71.6	962	842	661	17.3
発明例12	79	2.1	16.1	71.3	711	593	476	16.9
発明例13	78	2.2	16.8	69.8	984	861	697	16.8
発明例14	77	2.1	18.7	70.6	634	548	426	16.8
比較例1	86	11.5	59.0	51.0	455	374	298	19.5
比較例2	73	1.9	48.6	57.0	463	381	309	17.9
比較例3	72	1.7	41.5	58.1	547	472	342	17.7
比較例4	69	1.6	39.8	61.9	623	501	398	17.4
比較例5	66	1.4	37.2	62.3	552	482	376	17.3
比較例6	64	0.9	47.4	64.3	244	218	195	16.8
比較例7	68	1.1	32.5	63.6	536	502	372	16.9
比較例8	70	1.6	35.7	68.3	617	496	383	17.6
比較例9	65	1.3	55.6	58.8	498	395	291	17.5
比較例10	66	0.8	21.4	69.9	196	162	122	17.6

## 【0056】

表1、表2から、発明例1～14は全て、黒鉛球状化率が75%以上の77～94%あり、常温伸びは、2.0%以上の2.1～8.9%である。一方、Moのみを含有した比較例2～6は、黒鉛球状化率が75%未満の64～73%と低く、常温伸びは2.0%未満の0.9～1.9%と不足している。

## 【0057】

また、金属組織については、図1に示すように、発明例9の組織では、黒鉛粒数が多く、黒鉛形状は良好な球状を呈し、黒鉛球状化率84%、常温伸び2.3%と何れも高い。一方、図2に示すMoのみを4.87%と過剰に含有した比較例6の組織では、発明例9と比較して、黒鉛粒数が少なく、球状化が壊れた黒鉛が多く観察され、黒鉛球状化率64%、常温伸び0.9%と何れも低い。

## 【0058】

黒鉛球状化率と常温伸びとの関係を示した図3から、実用上問題のない常温伸び2.0%以上とするには、黒鉛球状化率は75%以上必要であることがわかる。オーステナイト系球状黒鉛鑄鉄は、組織中の黒鉛の球形状が壊れて黒鉛球状化率が75%未満となつては、ねずみ鑄鉄（片状黒鉛鑄鉄）やバーミキュラ鑄鉄に近くなつてしまい、いかに基地組織を強化しても、必要とする材料強度、特に常温伸びを2.0%以上にできないことがわかる。

## 【0059】

また、図4に示すように、発明例、比較例ともに、Mo含有量の増加にともなつて、常温伸びが低下することがわかるが、Mo含有量が4.5%以下であれば、Sn、Sbを含有することで、常温伸び2.0%以上を確保できることがわかる。一方、比較例7のように、Moを4.73%と上限を超えて多量に含有すると、Sn、Sbを本発明の組成範囲上限の約0.5%含有しても、常温伸びは1.1%と低く、また、比較例9のように、Moを本発明の組成範囲内で含有しても、Sn、Sbを約0.69%と上限を超えて含有すると、かえって靱性が悪化し、常温伸びは1.3%と低下する。

## 【0060】

このように、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄では、MoとSn、

Sbとを、それぞれ一定量以下含有することで、黒鉛粒数、黒鉛球状化率の低下を招くことなく、常温伸びを確保することができる。そして具体的には、常温伸び2.0%以上とするには、Mo含有量を4.5%以下、かつSn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbで0.5%以下含有させればよいことがわかる。

#### 【0061】

##### (2) 耐酸化性

耐酸化性は、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝される排気系部品を想定し、排気ガスメタル間の熱伝達を考慮して、950℃の大気雰囲気における耐酸化性を評価した。耐酸化性は、発明例と比較例の供試材から切り出して、直径10mm、長さ20mmの丸棒試験片を作製し、この試験片を950℃において200時間大気中に保持し、取り出し後にショットブラスト処理を施して酸化スケールを除去し、酸化試験前後の単位面積あたりの質量変化、すなわち酸化減量( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )を求めることで評価した。すなわち、その質量の減量が少ないほど、耐酸化性があるとするものである。この結果を表2に示す。また表1でのMo含有量と、表2での酸化減量の関係について調査した。図5は、Mo含有量(%)と酸化減量( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )の関係を示す図である。

#### 【0062】

図5から、発明例、比較例ともに、Mo含有量が約3%程度で酸化減量が減少し、これを境にして下または上で酸化減量が増加しており、Mo含有量は1.0~4.0%が好ましいことがわかる。そして、発明例1~14は、酸化減量12.3~37.1 $\text{mg}/\text{cm}^2$ で、何れも40 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であり、比較例1~3、6、および9の酸化減量41.5~59.0 $\text{mg}/\text{cm}^2$ と比較して、酸化減量が少なく、高温での耐酸化性に優れていることがわかる。特に、Mo、Sn、Sbを含有しない従来のオーステナイト系球状黒鉛鋳鉄(ニレジストD5S)である比較例1に比べ、Moを含有する本発明材である発明例1~14は極めて優れた耐酸化性を有するものである。

#### 【0063】

さらに、材料表面付近の酸化および材料内部を含めた黒鉛の酸化脱落状況を比較するため、酸化試験後の金属組織の顕微鏡写真を撮影した。図6で、(a)は

発明例 9 の酸化試験後の金属組織の顕微鏡写真 (倍率 400) であり、(b) は Mo、Sn、Sb を含有しない比較例 1 の酸化試験後の金属組織の顕微鏡写真 (倍率 400) である。図 6 (a) に示す発明例 9 は、材料表面の酸化が僅かで、表面の黒鉛の酸化脱落が防止されているのに対し、図 6 (b) に示す比較例 1 は、材料表面の酸化が激しく、表面の酸化脱落した黒鉛の空洞跡に酸化膜が侵入し、さらに一部は材料内部の黒鉛の酸化脱落まで招いて、ぼろぼろになっている。

#### 【0064】

また、表 1、表 2 および図 5 から、Mo の含有量がほぼ同じで、Sn、Sb の含有の有無が相違する供試材の酸化減量を比較すると、例えば、Mo を約 1.4 % でほぼ同量含有した発明例 4 と比較例 2 とでは、Sn、Sb を  $2\text{Sn} + \text{Sb}$  で約 0.021 % 含有する発明例 4 の酸化減量は  $19.2\text{mg}/\text{cm}^2$  なのに対し、Sn、Sb を含有しない比較例 2 の酸化減量は  $48.6\text{mg}/\text{cm}^2$  と約 2.5 倍も酸化減量が多く耐酸化性が劣っている。同様に、Mo を約 2.8 % でほぼ同量含有した発明例 9 と比較例 8 とでは、Sn、Sb を  $2\text{Sn} + \text{Sb}$  で約 0.03 % 含有する発明例 9 の酸化減量  $13.5\text{mg}/\text{cm}^2$  に対し、Sn、Sb を含有しない比較例 8 は、酸化減量  $35.7\text{mg}/\text{cm}^2$  と、これも約 2.5 倍も酸化減量が多く耐酸化性が劣っている。したがって、耐酸化性の向上には、Mo のみならず、Sn、Sb も大きく寄与していることがわかる。これは前述したとおり、Mo による材料表面での耐酸化性の向上効果と、Sn、Sb による材料内部での耐酸化性の向上効果と、両者の相乗効果とによりもたらされたものと考えられる。一方、比較例 9 のように、Mo を本発明の組成範囲で含有しても、Sn、Sb を約 0.69 % と上限を超えて含有すると、酸化減量が  $55.6\text{mg}/\text{cm}^2$  と大幅に増加する。これは、Sn、Sb を過剰に含有すると、かえって内部酸化が助長されるためと考えられる。

#### 【0065】

以上のことから、 $950^\circ\text{C}$  の大気雰囲気中に 200 時間保持した酸化減量を  $40\text{mg}/\text{cm}^2$  以下として耐酸化性を向上するには、Mo 含有量を 4.5 % 以下、かつ Sn、Sb の 1 種または 2 種を  $2\text{Sn} + \text{Sb}$  で 0.5 % 以下含有させればよいことがわかる。なお、比較例のうち、比較例 4、5、7、8、10 のように酸

化減量が  $40 \text{ mg/cm}^2$  以下のものもあるが、これらは常温伸びが 2.0% 未満と不足しており、本発明で要求する特性のうち、常温伸びと、耐酸化性とを同時に満足していない。

#### 【0066】

さらに、発明例 1～3 と、発明例 4～14 とを対比すると、好ましい酸化減量  $30 \text{ mg/cm}^2$  以下とするには、Mo 含有量を 1.0～4.5% とすることが好ましいことがわかる。とりわけ、発明例 7～11 では酸化減量  $15 \text{ mg/cm}^2$  以下であり、このためには、Mo 含有量を 2.0% を越え 4.0% 以下とすることがより好ましいことがわかる。

#### 【0067】

##### (3) 高温耐力

高温耐力は、発明例と比較例の供試材から切り出して、標点間距離が 50 mm、標点の直径が 10 mm のつばつき試験片を作製し、この試験片を電気-油圧サーボ方式の引張試験機にセットして、950℃の大気雰囲気での 0.2% 耐力 ( $\text{N/mm}^2$ ) (以下、単に「高温耐力」という) を測定した。その結果を表 2 に示す。また、表 1 での Mo 含有量と、表 2 の高温耐力の関係について調査した。図 7 は、Mo 含有量 (%) と高温耐力 ( $\text{N/mm}^2$ ) の関係を示す図である。

#### 【0068】

図 7 から、発明例、比較例ともに、Mo 含有量の増加にともない高温耐力が増加しており、発明例 1～14 は、比較例 1～10 に対して高温耐力が優れていることがわかる。特に、Mo、Sn、Sb を含有しない比較例 1 の高温耐力が  $51.0 \text{ N/mm}^2$  なのに対し、発明例 1～14 は  $55.2 \sim 71.6 \text{ N/mm}^2$  と高い高温耐力を有している。したがって、950℃の大気雰囲気における 0.2% 耐力を  $55 \text{ N/mm}^2$  以上として高温耐力を向上するには、Mo を含有すればよいことがわかる。

#### 【0069】

なお、比較例 2～10 は、高温耐力が、 $55 \text{ N/mm}^2$  以上であるが、何れも常温伸びが 2.0% 未満と不足しており、さらに一部の供試材は酸化減量が  $40 \text{ mg/cm}^2$  を超えており、本発明で要求する特性のうち、常温伸び、耐酸化性



、高温耐力を兼備していない。

#### 【0070】

また、表1、表2から、Moの含有量がほぼ同じで、N含有量が相違する供試材の高温耐力を比較すると、例えば、Moを約1.4%でほぼ同量含有した発明例4、5、比較例2では、Nを不可避免的に含まれるレベルで約0.004~0.005%含有する発明例4および比較例2の高温耐力が約57N/mm<sup>2</sup>なのに対し、Nを付加的に約0.01%含有させた発明例5では高温耐力は約64N/mm<sup>2</sup>と、約7N/mm<sup>2</sup>増加している。同様に、Moをほぼ同量含有した、発明例7と比較例3、発明例9と比較例4、発明例11と比較例5を対比すると、Nを不可避免的に含まれるレベルで含有する比較例3、4、5の高温耐力はそれぞれ約58、62、62N/mm<sup>2</sup>なのに対し、Nを付加的に0.01%以上含有させた発明例7、9、11の高温耐力はそれぞれ約67、71、72N/mm<sup>2</sup>と、これらも約9~10N/mm<sup>2</sup>増加している。

#### 【0071】

したがって、高温耐力の向上には、MoのほかにNも大きく寄与していることがわかる。これはオーステナイト組織の安定化と基地強化により高温耐力を向上する作用を有するNの効果と考えられる。オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄として、好ましくは60N/mm<sup>2</sup>以上の、特に高い高温耐力を要求される場合にはNを不可避免的に含まれる含有量のレベルを超えて一定量以上含有することが有効であることがわかる。一方、比較例10のように、Nを約0.42%と上限を超えて多量に含有すると、高温耐力は向上するものの、常温伸びが0.8%と低下するとともに、後述する熱き裂寿命が大幅に短くなる。これは、過剰なNにより、窒化物の析出量の増加と黒鉛球状化率の悪化により靱性が低下したことと、鑄造時に発生したピンホールなどのガス欠陥に起因するものと考えられる。

#### 【0072】

##### (4) 熱き裂寿命

熱き裂寿命は、発明例と比較例の供試材から切り出して、標点間距離が20mm、標点の直径が10mmの丸棒試験片を作製し、この試験片を電気-油圧サーボ方式の熱疲労試験機にセットして、下限温度を150℃、上限温度を750℃

、800℃および950℃、温度振幅を600℃、650℃および800℃、各1サイクルを7分とした加熱冷却サイクルを繰り返し、この加熱冷却に伴う伸び縮みを機械的に拘束し、拘束率0.5の条件でき裂による熱疲労破壊を起こさせ、破壊までのサイクル数を測定した。

#### 【0073】

なお、拘束率とは（自由熱膨張伸び－機械的拘束下の伸び）／（自由熱膨張伸び）を表し、例えば、拘束率1.0とは、試験片が例えば150℃から950℃まで加熱されたときに、全く伸びを許さない機械的拘束条件をいう。また拘束率0.5とは、自由膨張伸びが例えば2mm伸びるところを1mmの伸びしか許さない機械的拘束条件をいう。通常、ターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケースなどの排気系部品は、加熱冷却に伴う伸びが完全に拘束される拘束率1.0ではなく、ある程度、加熱冷却に伴う伸びを許容する拘束率0.25～0.5程度で組み付けられる。このため熱き裂寿命は、実際の使用状態に近い拘束率0.5で評価し、その結果を表2に示した。

#### 【0074】

また、表1のMo含有量と、表2の温度950℃、拘束率0.5における熱き裂寿命の関係について調査した。図8は、Mo含有量（％）と熱き裂寿命（サイクル）の関係を示す図である。

#### 【0075】

図8から、発明例、比較例ともに、Mo含有量が約3％程度で熱き裂寿命がピークとなり、これを境にして下または上で熱き裂寿命が短くなっており、Mo含有量は1.0～4.0％が好ましいことがわかる。そして、発明例1～14の温度950℃、拘束率0.5における熱き裂寿命は、355～712サイクルと、何れも350サイクル以上の寿命を有している。一方、比較例1～3、6、9、10は350サイクル未満と熱き裂寿命が短い。これは、比較例1～3についてはMo含有量が少ないためと考えられるが、同様にMo含有量が少ない発明例1～6では350サイクル以上の寿命を有することから、Mo含有による高温領域での熱応力の抑制効果に加え、Sn、Sb含有による常温から高温領域にわたっての延性の確保と、耐酸化性の向上効果との相乗効果によるものと推察される。

また、Mo を 4.87% と上限を超えて多量に含有した比較例 6 では、黒鉛球状化が悪化し、熱き裂寿命が 195 サイクルと大幅に短縮している。Sn、Sb が多すぎる比較例 9、N が多すぎる比較例 10 についても、それぞれ 291、122 サイクルと、350 サイクル未満で熱き裂寿命が短く、Mo、Sn、Sb、N の何れも過剰に含有すると熱き裂寿命を短縮することがわかる。

#### 【0076】

以上のことから、加熱上限温度 950℃、温度振幅 800℃、拘束率 0.5 で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命を 350 サイクル以上に向上するには、Mo 含有量を 4.5% 以下、かつ Sn、Sb の 1 種または 2 種を 2Sn + Sb で 0.5% 以下含有させればよいことがわかる。なお、比較例のうち、比較例 4、5、7、8 のように 350 サイクル以上の熱き裂寿命を有するものもあるが、これらは本発明で要求する特性である常温伸びが 2.0% 未満と不足している。

#### 【0077】

さらに、発明例 1～3 と、発明例 4～14 とを対比すると、上記の熱き裂寿命を、より望ましく 400 サイクル以上とするには、Mo を 1.0% 以上、かつ Sn、Sb の 1 種または 2 種を 2Sn + Sb で 0.001% 以上含有することが好ましいことがわかる。

#### 【0078】

##### (5) 平均熱膨張係数

平均熱膨張係数は、900℃ 以上、さらには 1000℃ 付近の排気ガスに曝される排気系部品を想定し、排気ガス—メタル間の熱伝達を考慮して、常温から 1000℃ の大気雰囲気における平均熱膨張係数を評価した。平均熱膨張係数は、発明例と比較例の供試材から切り出して、直径 5 mm、長さ 20 mm の丸棒試験片を作製し、この試験片を熱機械分析装置 [例えば、理学電機 (株) 製の商品名 T A S 200] 内にセットし、昇温速度 10℃/分 で常温から 1000℃ まで加熱し、適当な温度間隔毎の膨張変位量から平均熱膨張係数を測定した。この結果を表 2 に示す。また、表 3 に発明例 9 と比較例 1 での常温から高温域となる 300～1000℃ における 100℃ 毎の平均熱膨張係数の測定値を示す。

#### 【0079】

【表 3】

測定温度	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
	発明例9	比較例1
常温～300℃	13.9	15.9
常温～400℃	14.6	16.6
常温～500℃	15.3	17.2
常温～600℃	15.8	17.6
常温～700℃	16.1	17.7
常温～800℃	16.4	17.9
常温～900℃	16.7	18.5
常温～1000℃	17.4	19.5

## 【0080】

表2から、発明例、比較例ともに、Mo含有量の増加にともなって常温から1000℃における平均熱膨張係数が減少しており、Mo含有量が1.0%を超えると平均熱膨張係数が $18.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となっていることがわかる。また、表3から、常温から300～1000℃における100℃毎の平均熱膨張係数は、発明例9は、Mo、Sn、Sbを含有しない比較例1に対し、各温度において $1.5 \sim 2.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 平均熱膨張係数が小さいことがわかった。

## 【0081】

オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄を自動車エンジン用の排気系部品として使用する場合に、熱応力に起因するき裂を抑制するために、望ましくは、常温から1000℃における平均熱膨張係数を $18.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下とするには、Mo含有量を1.0%以上とすればよいことがわかる。なお、比較例2～10においても平均熱膨張係数は $18.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるが、何れも常温伸びが2.0%未満と不足しており、さらに一部の供試材は酸化減量が $40 \text{ mg/cm}^2$ を超えており、本発明で要求する特性のうち、常温伸びと、耐酸化性とを同時に満足していない。

## 【0082】

## 【実施例】

図9は、エキゾーストマニホールド1、ターボチャージャーハウジング2、触媒ケース4を含む排気系部品の斜視図である。エンジン（図示せず）からの排気ガス（矢印Aで示す）をエキゾーストマニホールド1で集合させ、排気ガスの運動エネルギーでターボチャージャーハウジング2内のタービン（図示せず）を回転さ

せ、このタービンと同軸の圧縮機を駆動して吸入した空気（矢印Bで示す）を圧縮し、高密度の空気をエンジンに供給する（矢印Cで示す）ことにより、エンジンの出力を高めるものである。一方、ターボチャージャーハウジング2からの排気ガス中の有害物質は、接続部3を経由して触媒ケース4内の触媒により削減して、消音マフラー5を経由して大気中に放出（矢印Dで示す）する。エキゾーストマニホールド1、ターボチャージャーハウジング2、接続部3、および触媒ケース4には、排気ガス通路が形成されており、排気ガス通路の主要部肉厚はエキゾーストマニホールド1が2.0～4.5mm、ターボチャージャーハウジング2が2.5～5.5mm、接続部3が2.5～3.5mm、触媒ケース4が2.0～2.5mmと何れも薄肉で、複雑な形状をしている。

#### 【0083】

図10は、ターボチャージャーハウジング2の一例であり、(a)は側面図、(b)は断面図を示す。ターボチャージャーハウジング2は、スクロール部2aが巻き貝状の空洞を有し、その空洞は一方から他方向に向かって空洞の面積が増大する複雑な形状をしている。また、ターボチャージャーハウジング2には、バルブ（図示せず）を開閉することで余剰の排気ガスをバイパスして排出するウェイトゲート部2bが設けられている。このウェイトゲート部2bは、高温の排気ガスが流れるため特に耐酸化性が要求される。

#### 【0084】

エキゾーストマニホールド1とターボチャージャーハウジング2を、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄として、発明例9の組成で鑄造して素材を作製後、切削等の機械加工を実施した。得られたエキゾーストマニホールド1とターボチャージャーハウジング2には、鑄造時の引け巣、湯廻り不良、ガス欠陥等の鑄造欠陥は発生しておらず、また、機械加工を施しても切削不具合など、何ら問題は生じなかった。

#### 【0085】

なお、接続部3および触媒ケース4も前述のエキゾーストマニホールド1やターボチャージャーハウジング2と同様に、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の組成で鑄造して製造することができる。また、型分割（見切り）や造型が

可能など、鋳造での製造が可能であれば、ターボチャージャーハウジング 2 とエキゾーストマニホールド 1 とを鋳造時に一体としたターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホールドや、ターボチャージャーハウジング 2 を中間に介在しない場合、触媒ケース 4 とエキゾーストマニホールド 1 を鋳造時に一体とした触媒ケース一体エキゾーストマニホールドなどの排気系部品とすることもできる。

#### 【0086】

次に、直列 4 気筒で排気量 2000 cc の高性能ガソリンエンジン相当の排気ガス発生を模した排気シミュレータに、発明例 9 の組成からなるエキゾーストマニホールド 1 とターボチャージャーハウジング 2 を組み付け、耐久試験を実施した。試験条件として、加熱 10 分、冷却 10 分を 1 サイクルとする加熱冷却サイクルを 1000 サイクルまで実施した。

#### 【0087】

全負荷時の排気ガス温度は、ターボチャージャーハウジング 2 の入口で 980℃であった。この条件下でのエキゾーストマニホールド 1 の表面温度は、エキゾーストマニホールド 1 の集合部で約 900℃、ターボチャージャーハウジング 2 の表面温度は、ウェイストゲート部 2b の座面 2c で約 950℃であった。

#### 【0088】

図 11 は、発明例 9 の組成で作製したターボチャージャーハウジング 2 の、1000 サイクルの耐久試験を終了後のウェイストゲート部 2b 付近の外観模式図である。図 11 に示すように、特に高温の排気ガスが通過するウェイストゲート部 2b においても酸化が少なく熱き裂は発生せず、また熱変形によるガスの漏洩もなく、優れた耐久性および信頼性を有することが確認された。また、エキゾーストマニホールド 1 においても、1000 サイクルの耐久試験後に熱き裂や熱変形は発生していないことが確認された。

#### 【0089】

また、発明例 9 の組成からなるエキゾーストマニホールド 1 とターボチャージャーハウジング 2 には、素材製作、機械加工、耐久試験などの取扱いの最中、例えば、湯道切断、鋳仕上げ、搬送、切削、組み付けなど、常温で、常識的な程度に機械的な振動や衝撃等が加わったが、き裂や割れは発生せず、実用上問題のない

レベルとして十分な延性を備えていることが確認された。

#### 【0090】

一方、比較のため、本発明の組成範囲外のMo、Sn、Sbを含有しない比較例1の組成で鋳造、機械加工して作製したターボチャージャーハウジング2をエキゾーストマニホールド1に組み付け、前述の実施例と同一の試験条件で排気シミュレータにより耐久試験を実施した。図12は、比較例1の組成で作製したターボチャージャーハウジング2の、耐久試験540サイクル後のウェイストゲート部2b付近の外観模式図である。図12に示すように、急激に酸化が進んで発明例9に比較して約半分の加熱冷却サイクルで、ウェイストゲート部2bに大きなき裂2dが発生し、また座面2cも変形していた。

#### 【0091】

以上のことから、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄で作製したエキゾーストマニホールド1とターボチャージャーハウジング2は、実用上十分な常温伸びを有し、耐酸化性、高温耐力、熱き裂寿命、これらを相乗した特性である耐熱性に優れていることが確認された。

#### 【0092】

なお、実施の形態および実施例では自動車エンジン用の排気系部品について説明したが、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は、前記形態および実施例に限定されるものではなく、自動車エンジン用の排気系部品と同様に、常温伸びと同時に、耐酸化性、高温耐力、さらに熱き裂寿命など耐熱性が要求される、例えば、焼却炉用や熱処理炉用の炉床や台車などの燃焼用部品等にも適用可能である。

#### 【0093】

##### 【発明の効果】

以上、詳細に説明のとおり、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は、常温伸びを損うことなく、かつ、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝されての耐酸化性、高温耐力、さらに熱き裂寿命に優れ、これらを相乗した特性である耐熱性を向上することができ、しかも安価に製造することが可能である。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

発明例 9 の金属組織の顕微鏡写真（倍率 100）である。

**【図 2】**

比較例 6 の金属組織の顕微鏡写真（倍率 100）である。

**【図 3】**

黒鉛球状化率（％）と常温伸び（％）との関係を示す図である。

**【図 4】**

Mo 含有量（％）と常温伸び（％）との関係を示す図である。

**【図 5】**

Mo 含有量（％）と酸化減量（ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ）の関係を示す図である。

**【図 6】**

（a）は発明例 9 の酸化試験後の金属組織の顕微鏡写真（倍率 400）であり、（b）は比較例 1 の酸化試験後の金属組織の顕微鏡写真（倍率 400）である。

**【図 7】**

Mo 含有量（％）と高温耐力（ $\text{N}/\text{mm}^2$ ）の関係を示す図である。

**【図 8】**

Mo 含有量（％）と熱き裂寿命（サイクル）の関係を示す図である。

**【図 9】**

エキゾーストマニホールド 1、ターボチャージャーハウジング 2、触媒ケース 4 を含む排気系部品の斜視図である。

**【図 10】**

ターボチャージャーハウジング 2 の一例であり、（a）は側面図、（b）は断面図を示す。

**【図 11】**

発明例 9 の組成で作製したターボチャージャーハウジング 2 の、1000 サイクルの耐久試験終了後のウェイトゲート部 2b 付近の外観模式図である。

**【図 12】**

比較例 1 の組成で作製したターボチャージャーハウジング 2 の、540 サイク



ルの耐久試験終了後のウェイストゲート部 2 b 付近の外観模式図である。

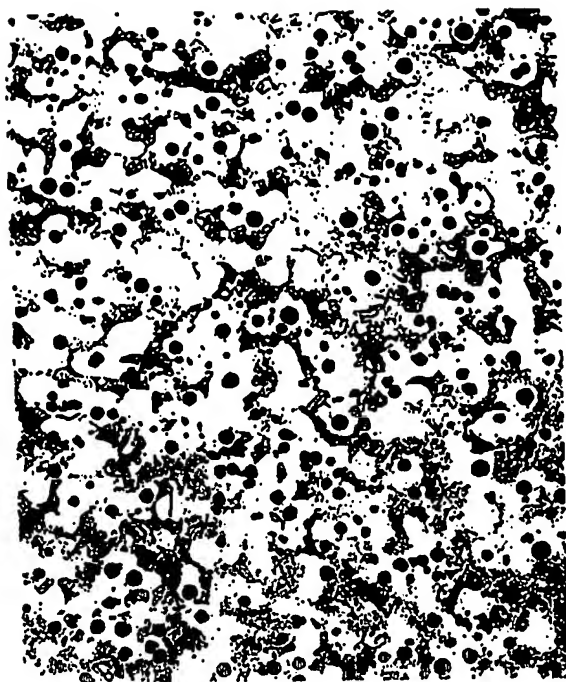
【符号の説明】

- 1：エキゾーストマニホールド
- 2：ターボチャージャーハウジング
  - 2 a：スクロール部
  - 2 b：ウェイストゲート部
  - 2 c：座面
  - 2 d：き裂
- 3：接続部
- 4：触媒ケース
- 5：消音マフラー

【書類名】

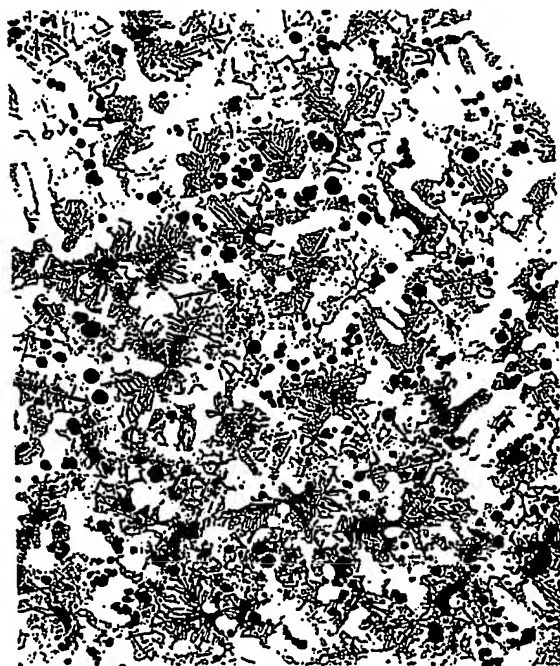
図面

【図 1】



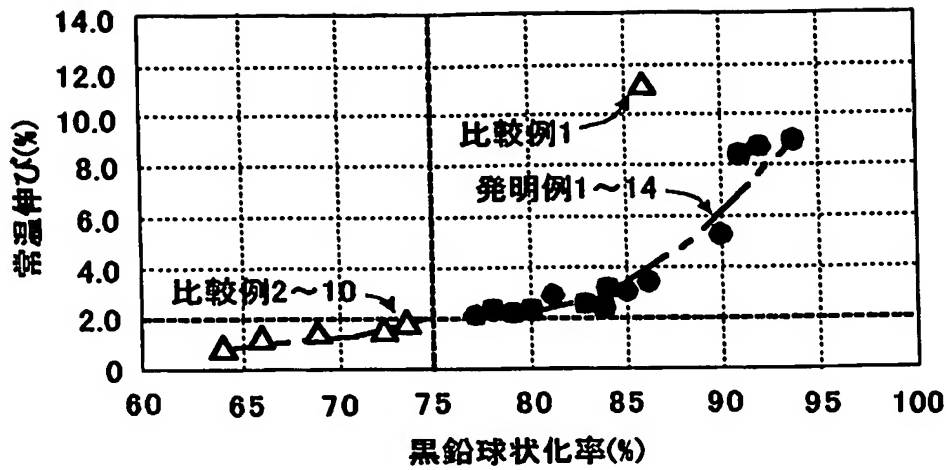
× 100

【図 2】

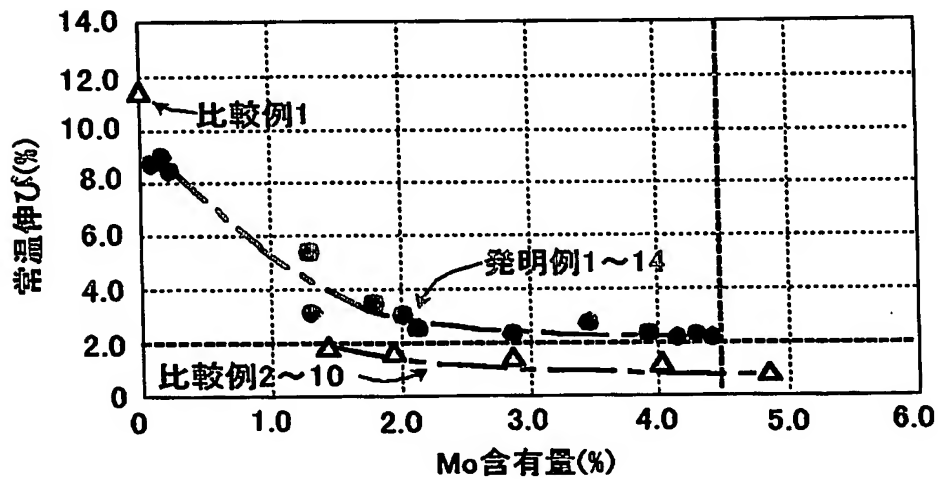


× 100

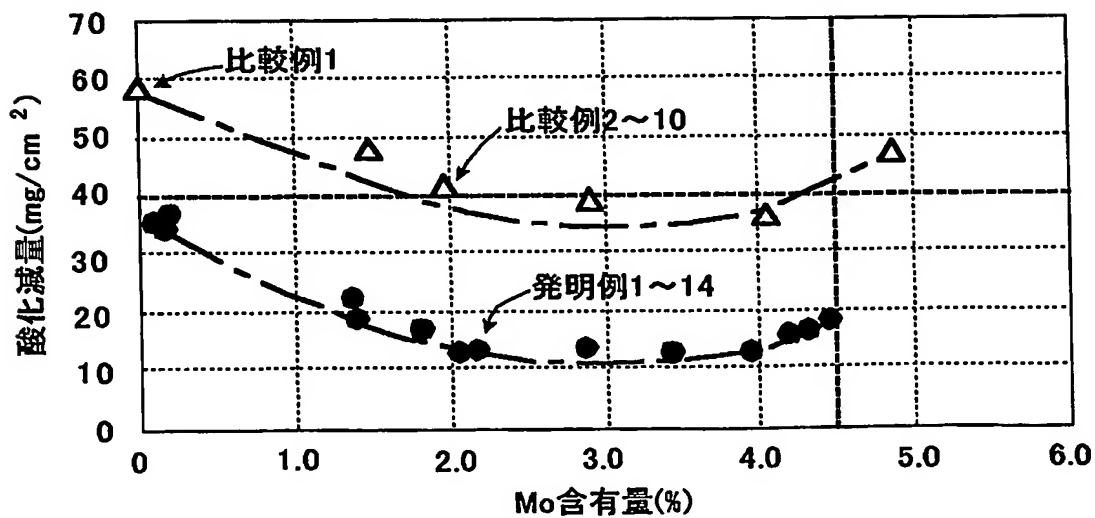
【図 3】



【図 4】

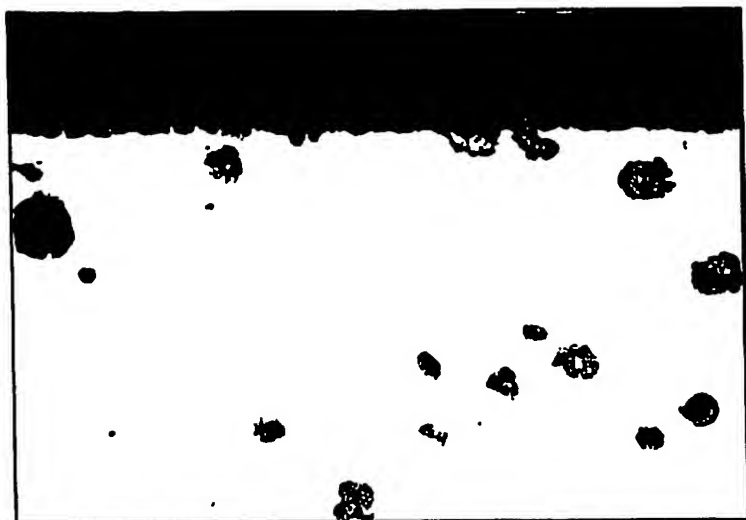


【図 5】



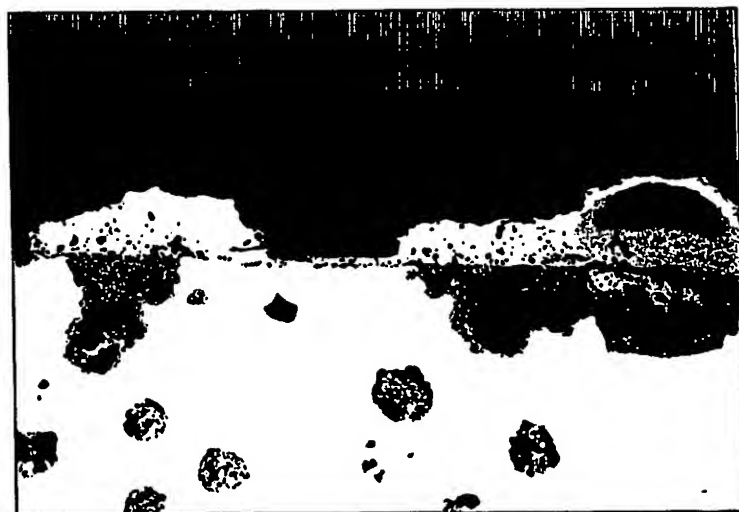
【図 6】

(a)



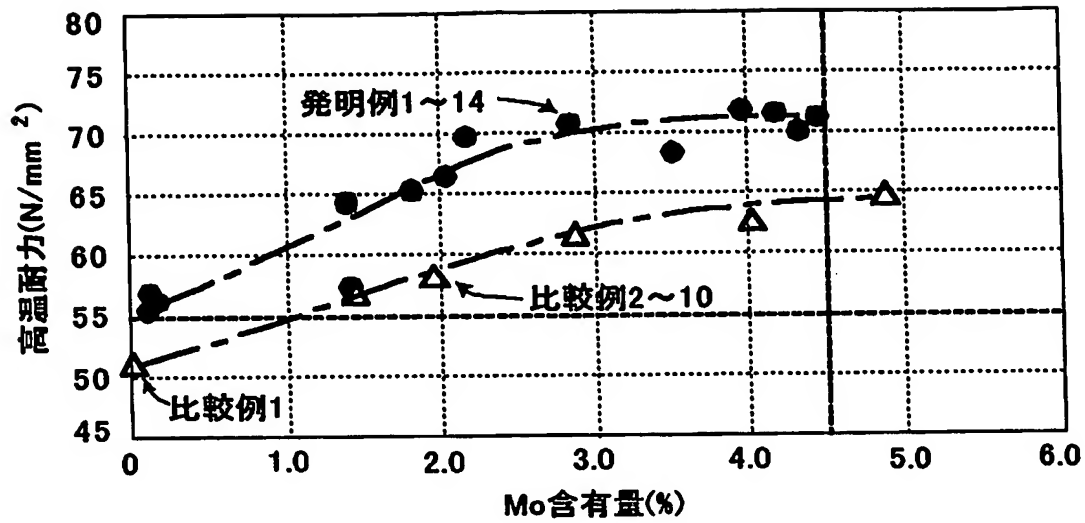
× 400

(b)

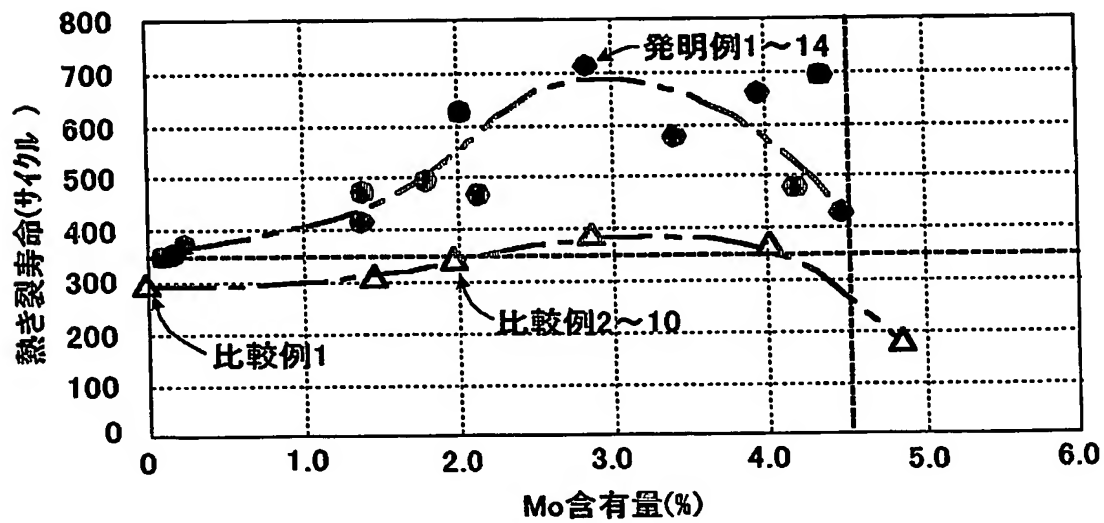


× 400

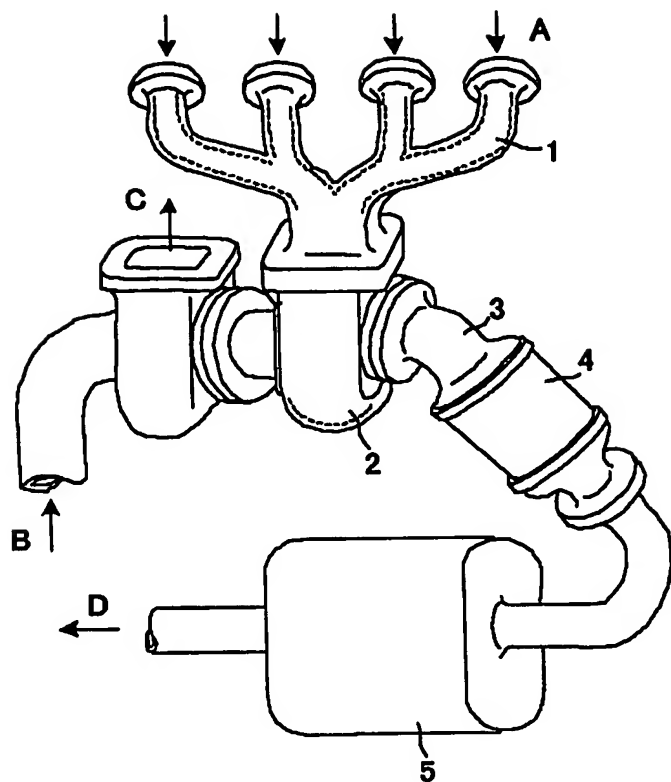
【図 7】



【図 8】

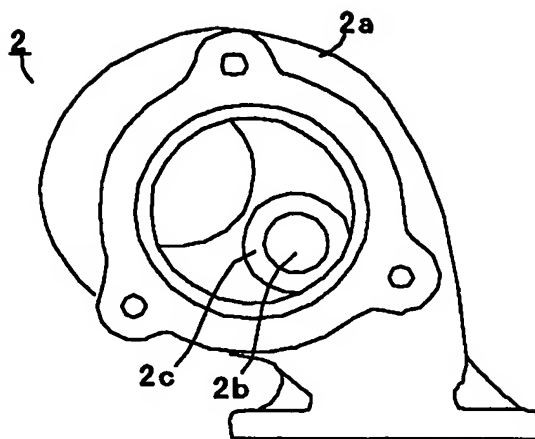


【図 9】

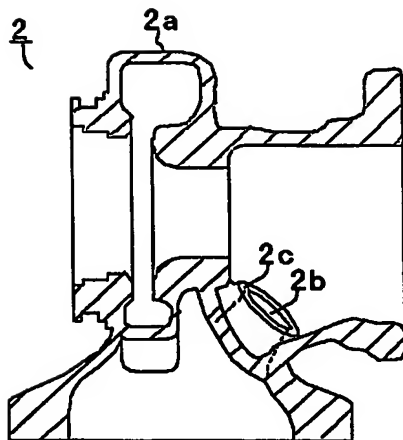


【図 10】

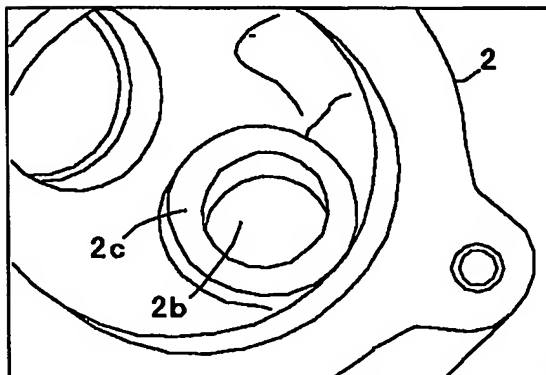
(a)



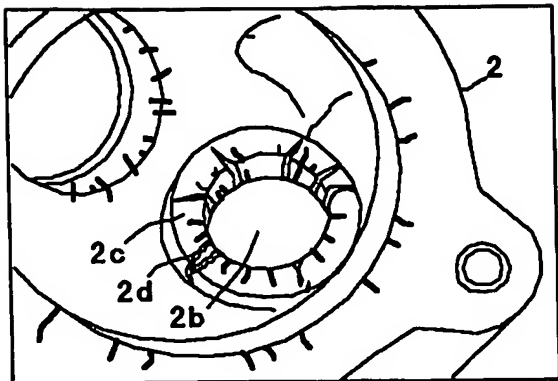
(b)



【図 11】



【図 12】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常温伸びを損うことなく、かつ、900℃以上、さらには1000℃付近の排気ガスに曝されての耐酸化性、高温耐力、さらに熱き裂寿命、これらを相乗した特性である耐熱性を向上でき、しかも安価に製造可能なオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を提供する。

【解決手段】 基本組成をオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄として、質量比で、Mo: 4.5%以下、Sn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbで0.5%以下を含有する。好ましくは、質量比で、C: 1.0~3.5%、Si: 1.0~6.5%、Cr: 3.0%以下、Ni: 10~40%、Mo: 4.5%以下、Sn、Sbの1種または2種を2Sn+Sbで0.5%以下、黒鉛球状化元素: 0.1%以下を含有する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-199184
受付番号	50301197880
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 7月18日

特願 2003-199184

出願人履歴情報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名

日立金属株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**